

10/507251

PCT/EP03702633

10 Rec'd PCT/FT 10 SEP 2004

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 01 APR 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-069957

[ST.10/C]:

[JP2002-069957]

出 願 人

Applicant(s):

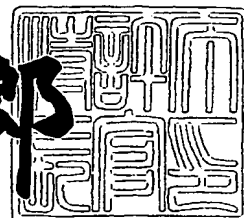
バセル テクノロジー カンパニー ベスローテン フェン
ノートシャップ

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月 7日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3005288

【書類名】 特許願

【整理番号】 1023089

【提出日】 平成14年 3月14日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08F 10/06

【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物およびそのフィルム

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中ノ洲2番地 サンアロマー株式会社
大分リサーチセンター内

【氏名】 札幌 哲哉

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中ノ洲2番地 サンアロマー株式会社
大分リサーチセンター内

【氏名】 御手洗 信幸

【発明者】

【住所又は居所】 大分県大分市大字中ノ洲2番地 サンアロマー株式会社
大分リサーチセンター内

【氏名】 田頭 克春

【特許出願人】

【識別番号】 500522840

【氏名又は名称】 バセル テクノロジー カンパニー ベスローテン フ
ェンノートシャップ

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100086276

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 維夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物およびそのフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレンとエチレンおよび／または炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体であって、エチレンおよび／または炭素数4～12の α -オレフィンに由来する単位が5重量%以下である共重合体、またはプロピレンの単独重合体からなるポリプロピレン成分(A)40～80重量%と、共重合体(B-1)および共重合体(B-2)を含む共重合体成分(B)20～60重量%とからなるポリプロピレン系樹脂組成物であって、

共重合体(B-1)および共重合体(B-2)はともにプロピレンとエチレンおよび／または炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体であり、

共重合体(B-1)はプロピレンに由来する単位が50重量%超～85重量%以下であり、

共重合体(B-2)はプロピレンに由来する単位が15～50重量%であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフによる分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下であり、NMR測定値を用いて求められるブロック性(CSD)が1.3以下であるプロピレン共重合体であり、かつ、ポリプロピレン系樹脂組成物全体に占める割合が3重量%以上である、

ポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項2】 共重合体(B-1)と共重合体(B-2)の重量比 $[(B-1)/(B-2)]$ が1.2～6.0である、請求項1記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項3】 ポリプロピレン成分(A)と共重合体(B-1)の極限粘度比 $([\eta]_{B-1}/[\eta]_A)$ が1.5以下であり、かつ、共重合体(B-1)と共重合体(B-2)の極限粘度比 $([\eta]_{B-1}/[\eta]_{B-2})$ が0.8以上である、請求項1または2記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項4】 共重合体(B-2)が異種結合を有し、かつ、プロピレンに由来する単位が15～35重量%である共重合体である、請求項1～3のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項5】 ポリプロピレン成分（A）の立体規則性が96%以上である、請求項1～4のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載したポリプロピレン樹脂組成物を成形することにより得られ、共重合体成分（B）がポリプロピレン成分（A）中に層状もしくは針状に分散しており、その分散層の平均長さ（aL）が1.5 μm 以上であるポリプロピレン系樹脂成形体。

【請求項7】 成形体がフィルムである、請求項6記載のポリプロピレン系樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリプロピレン系樹脂組成物およびその成形体に関する。特に、本発明は、成形時に成形機、成形条件の影響を受けず、フィッシュアイ等の発生が無く、外観および透明性に優れ、かつ、低温での耐衝撃性、耐熱性および剛性に優れた樹脂成形体を得ることのできるポリプロピレン系樹脂組成物およびそのフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

プロピレンポリマー（プロピレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体）を用いた成形品は、経済性に優れ、多岐の分野にわたり使用されている。しかし、一般に、プロピレン単独重合体を用いた成形品は、高い剛性を有する反面、耐衝撃性、特に低温での耐衝撃性に劣るという欠点がある。そのため、低温での耐衝撃性を向上させるために多くの提案がなされてきた。それらの提案は、一般に、まず最初にプロピレンのホモ成分を生成させ、その後にエチレン-プロピレンランダム共重合体成分を導入してプロピレンブロック共重合体を製造することに関するものである。プロピレン系ブロック共重合体を用いた成形品は、低温での耐衝撃性が優れるために、自動車、家電分野などの各産業分野で広く用いられている。

【0003】

しかし、フィルム分野においては、プロピレン系ブロック共重合体は、低温での耐衝撃性、剛性が優れるものの、透明性が悪いために用途が限定される欠点があった。

【0004】

その欠点を解消すべく種々の検討がなされ、特定の粘度およびエチレン／プロピレン共重合体量を制御したプロピレンブロック共重合体が、特開平6-313048号公報、特開平7-286020号公報、特開平8-27238号公報に開示されている。しかし、それらの改良品においても成形機や成形条件によって耐衝撃性および透明性が十分に発現しないという問題があった。

【0005】

さらに、特開平11-29689号公報には、プロピレンブロック共重合体とプロピレンブロック共重合体のホモ部分に対する特定のMFR比および粘度比をもつオレフィン系またはスチレン系エラストマーからなる樹脂組成物が開示されている。しかし、その特定のMFR比および粘度比の範囲では、成形機および成形条件の影響を受け、耐衝撃性および透明性が十分に発現されないという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記の如き従来技術の問題点に鑑み鋭意検討を行った結果、特定の制御されたポリプロピレン系樹脂組成に特定のゴム成分を導入することによって、成形条件の影響をほとんど受けることなく、透明性、剛性および耐衝撃性に優れる樹脂組成物が得られることを見出したものである。

【0007】

すなわち、本発明は、成形時に成形機、成形条件の影響を受けず、フィッシュアイ等の発生が無く、外観および透明性に優れ、かつ、低温での耐衝撃性、耐熱性および剛性に優れた樹脂成形体を得ることのできるポリプロピレン系樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、従って、プロピレンとエチレンおよび／または炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体であって、エチレンおよび／または炭素数4～12の α -オレフィンに由来する単位が5重量%以下である共重合体、またはプロピレンの単独重合体からなるポリプロピレン成分(A)40～80重量%と、共重合体(B-1)および共重合体(B-2)を含む共重合体成分(B)20～60重量%とからなるポリプロピレン系樹脂組成物であって、

共重合体(B-1)および共重合体(B-2)はともにプロピレンとエチレンおよび／または炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体であり、

共重合体(B-1)はプロピレンに由来する単位が50重量%超～85重量%以下であり、

共重合体(B-2)はプロピレンに由来する単位が15～50重量%であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフによる分子量分布(M_w/M_n)が3.0以下であり、NMR測定値を用いて求められるブロック性(CSD)が1.3以下であるプロピレン共重合体であり、かつ、ポリプロピレン系樹脂組成物全体に占める割合が3重量%以上である、

ポリプロピレン系樹脂組成物を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明において、ポリプロピレン成分(A)は、プロピレン単独重合体またはプロピレンとエチレンおよび／または炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体であって、エチレンおよび／または炭素数4～12の α -オレフィンに由来する単位が5重量%以下である共重合体である。炭素数4～12の α -オレフィンとは、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィンである。ポリプロピレン成分(A)におけるプロピレン以外のモノマーに由来する単位は5重量%以下である。これらの重合体は、それぞれ単独で用いられてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの重合体は、例えば、公知のチーグラ-ナッタ系触媒やメタロセン触媒を用い、公知の重合方法によって製造されるものである。

【0010】

ポリプロピレン成分(A)は、剛性と耐熱性が特に要求される場合にはプロピレン単独重合体であることが好ましく、また耐衝撃性と透明性が特に要求される場合にはプロピレンとエチレンおよび／または α -オレフィンの共重合体であることが好ましい。この成分(A)が前記プロピレンの共重合体の場合、そのエチレンおよび／または炭素数4～12の α -オレフィンに由来する単位は5重量%以下であり、好ましくは0.1～3.5重量%以下である。エチレンおよび／または炭素数4～12の α -オレフィンに由来する単位が5重量%より多いと成形品における剛性および耐熱性が低下する。

【0011】

ポリプロピレン成分(A)の極限粘度 $[\eta]$ Aは2.0～4.8 dl/gである場合、成形条件の影響をほとんど受けることなく、成形品の透明性、剛性および耐衝撃性がより向上するので好ましい。ここで、極限粘度は、デカリン中、135℃で測定した値である。ポリプロピレン成分(A)の極限粘度 $[\eta]$ Aは、より好ましくは2.5～4.5 dl/gの範囲、さらに好ましくは、2.8～4.0 dl/gの範囲である。

【0012】

ポリプロピレン成分(A)のメルトフローレートは、0.3～15 g/10分の範囲であるのが好ましく、0.5～5 g/10分の範囲がさらに好ましい。このメルトフローレートの範囲内である場合、成形条件の影響をほとんど受けずに、成形品の透明性、剛性および耐衝撃性がより向上するので好ましい。なお、本発明におけるポリプロピレン成分(A)のメルトフローレートは、JIS K7210に準拠し、230℃、荷重2.16 kgで測定した値であり、以下においてはこれをMFRということもある。

【0013】

また、ポリプロピレン成分(A)の立体規則性は96%以上であるのが好ましい。この立体規則性が96%以上である場合、成形品の剛性と耐衝撃強度のバランスがより向上するので好ましい。さらに好ましくは97%以上であり、特に好ましくは98%以上である。

【0014】

本発明のポリプロピレン樹脂組成物中における成分(A)の含有量は40～80重量%であり、より好ましくは50～80重量%、さらに好ましくは60～80重量%の範囲である。成分(A)の含有量が40重量%未満では、耐衝撃性は向上するものの剛性が低下することがあり、また80重量%を超えると、剛性は向上するが耐衝撃性が成形条件の影響を受けて低下することがある。

【0015】

共重合体成分(B)は、以下の共重合体(B-1)と、共重合体(B-2)を含む。共重合体(B-1)および共重合体(B-2)は、プロピレンとエチレンおよび/または炭素数4～12の α -オレフィンとの共重合体である。

【0016】

共重合成分となる炭素数4～12の α -オレフィンは、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィンである。共重合体(B-1)および(B-2)は、いずれも、好ましくはプロピレンとエチレンの共重合体である。

【0017】

共重合体(B-1)におけるプロピレンに由来する単位は50重量%超～85重量%以下であり、好ましくは55～85重量%である。85重量%以上であると低温での耐衝撃性が不十分であり、50重量%以下であると重合で生成したパウダーの流動性が劣り、ブロック共重合体の製造上問題となる。

【0018】

共重合体(B-1)の極限粘度 $[\eta]$ B-1は、1.4～5.0 dl/gであることが好ましい。5.0 dl/gを超えると、耐衝撃性は向上するものの透明性が低下することがある。また1.4 dl/g未満であると耐衝撃性が低下することがある。極限粘度 $[\eta]$ B-1は、より好ましくは2.0～4.5 dl/g、さらに好ましくは2.5～4.0 dl/gの範囲である。

【0019】

共重合体(B-2)は、プロピレンに由来する単位を15～50重量%、好ましくは20～40重量%含む。

【0020】

共重合体 (B-2) において、ゲルパーミエーションクロマトグラフによる分子量分布 (M_w/M_n) は 3.0 以下であり、好ましくは 2.8 以下、さらに好ましくは 2.6 以下である。また NMR 測定値を用いて求められるブロック性 (CSD) は 1.3 以下であり、好ましくは 1.0 以下、より好ましくは 0.8 以下である。

【0021】

共重合体 (B-2) が本発明のポリプロピレン系樹脂組成物全体に占める割合が 3 重量%以上である場合、成形時の高せん断下においても、共重合体 (B-1) および (B-2) を含む (B) 成分の分散層の全体の長さが所望に保持されて耐衝撃性の保持もしくはその向上をもたらすこととなる。共重合体 (B-2) が本発明のポリプロピレン系樹脂組成物全体に占める割合は、5 重量%以上であるのが好ましく、7 重量%以上かつ 25 重量%以下であるのがさらに好ましい。

【0022】

共重合体 (B-2) の極限粘度 $[\eta]$ B-2 は、0.5~6.0 dl/g であることが好ましい。極限粘度はより好ましくは 1.0~5.0 dl/g の範囲、さらに好ましくは 1.0~4.0 dl/g の範囲である。極限粘度 $[\eta]$ B-2 が 0.5 dl/g 未満であると、耐衝撃性などの物性が成形条件の影響を受けやすくなったり、耐衝撃性が低下したりすることがある。6.0 dl/g を超えると透明性が低下することがある。また、共重合体 (B-2) は異種結合を有するのが好ましい。この明細書において、異種結合量とは、筒井等によって提案 (Polymer, 30, 1350, 1989 年) された方法に基づき ^{13}C -NMR スペクトルによって測定されるポリプロピレン分子鎖中の 2, 1-挿入反応および 1, 3-挿入反応に起因する異種結合量の存在割合を意味する。

【0023】

本発明の共重合体 (B-1) とポリプロピレン成分 (A) の粘度比 ($[\eta]$ B-1 / $[\eta]$ A) は 1.5 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 1.3 以下、最も好ましくは 1.2 以下である。1.5 以下であれば、低温における耐衝撃性がより向上し、また透明性も向上するので好ましい。

【0024】

共重合体 (B-1) の極限粘度 ($[\eta]$ B-1) と共重合体 (B-2) の極限粘度 ($[\eta]$ B-2) の比 ($[\eta]$ B-1 / $[\eta]$ B-2) は、0.8 以上であるのが好ましく、より好ましくは 0.9 ~ 5.0 の範囲、さらに好ましくは 1.1 ~ 4.0 の範囲である。0.8 未満であれば、透明性が低下することがある。また、耐衝撃性の点から 4.0 以下が特に好ましい。

【0025】

共重合体成分 (B) においては、共重合体 (B-1) の方が共重合体 (B-2) よりその重量において過剰で有ることが、ポリプロピレン成分 (A) とそれに層状あるいは針状に分散した共重合体成分 (B) の界面における結合力の点から望ましく、これにより層構造が安定化する。その重量比 $[(B-1) / (B-2)]$ は 1.2 ~ 6.0 であるのが好ましく、より好ましくは 1.5 ~ 5.0、さらに好ましくは 1.8 ~ 4.0 の範囲である。

【0026】

次に、本発明のポリプロピレン成分 (A) と共重合体 (B-1) および共重合体 (B-2) を含む共重合体成分 (B) からなる樹脂組成物の製造方法について説明する。

【0027】

成分 (A) と共重合体 (B-1) および (B-2) とをそれぞれ別々に製造し、混合してもよい。また、これらを多段重合法により 1 つの重合系内で製造してもよい。また、両者を組み合わせてもよい。

【0028】

例えば、共重合体 (B-1) と共重合体 (B-2) をそれぞれ別々に製造し、別途製造された成分 (A) とともに混合してもよく、また共重合体 (B-1) と共重合体 (B-2) を多段重合法で製造し、成分 (A) と混合してもよい。

【0029】

あるいは、成分 (A) と共重合体 (B-1) とを 1 つの重合系内で多段重合法により製造し、別に得られた共重合体 (B-2) と混合してもよい。あるいは、成分 (A) と共重合体 (B-2) とを 1 つの重合系内で多段重合法により製造し、別に得られた共重合体 (B-1) と混合してもよい。

【0030】

好ましくは、成分(A)と成分(B)の共重合体(B-1)とを多段重合法により1つの重合系内で製造してブロック共重合体を得、次いで共重合体(B-2)と混合するのがよい。

【0031】

ポリプロピレン成分(A)、共重合体(B-1)および共重合体(B-2)は公知の触媒系を用いて製造することができる。多段で重合を行う場合、各段で使用する触媒系はそれぞれ異なってもよい。

【0032】

なお、本発明のポリプロピレン系樹脂組成物を構成する成分(A)と成分(B)を製造するにあたって、多段重合法により、成分(A)の全部または一部と成分(B)の全部または一部を1つの重合系内で製造する場合、成分(A)と成分(B)はそれぞれキシレン不溶分と可溶分として特定される。具体的には、多段重合により得られた重合体を135℃のオルトキシレンにいったん溶解した後、25℃に冷却してポリマーを析出させる。そのとき析出した成分をキシレン不溶分とし、溶解している成分をキシレン可溶分とする。キシレン可溶分は、エタノールで再沈し、回収する。そして、それぞれ、キシレン不溶分を成分(A)とし、キシレン可溶分を成分(B)として、各種測定を行う。

【0033】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物を構成する重合体の製造は、ヘキサン、ヘプタン、灯油などの不活性炭化水素またはプロピレンなどの液化 α -オレフィン溶媒の存在下で行うスラリー法、無溶媒下の気相重合法などにより、室温から130℃、好ましくは50～90℃の温度および2～50 kg/cm²の圧力の条件で行うことができる。重合工程における反応器としては、当該技術分野で通常用いられるものを適宜利用することができ、例えば、攪拌層型反応器、流動床型反応器、循環式反応器を用い、連続式、半回分式、回分式の何れの方法によってもよい。

【0034】

また、各重合体の製造に用いられる触媒系は公知のものであってよい。具体的

には、チーグラ-触媒系やメタロセン触媒系を用いて重合することができる。

【0035】

チーグラ-系触媒としては三塩化チタン系触媒やマグネシウム担持型チタン触媒が挙げられ、マグネシウム担持型触媒系としては（a）チタン、マグネシウム、ハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分、（b）有機アルミニウム化合物および（c）電子供与性化合物（第三成分）から構成される公知の触媒系が挙げられる。具体例として、特開昭57-63310号公報、特開昭57-63311号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-138708号公報、特開昭62-20507号公報、特開昭61-296006号公報、特開平2-229806号公報、特開平2-33103号公報、特開平2-70708号公報に記載の触媒系などを用いることができる。

【0036】

また、メタロセン触媒系としては、（d）メタロセン化合物と（e）助触媒および必要に応じて（f）有機金属化合物からなる触媒が挙げられ、（d）のメタロセン化合物としては公知のものを用いることができる。（e）助触媒は（e-1）有機アルミニウムオキシ化合物および（e-2）イオン性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であってよい。

【0037】

（f）有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機亜鉛化合物、有機マグネシウム化合物等があり、これらは複数を併用することも可能である。好ましくは、有機アルミニウム化合物である。有機アルミニウム化合物としては、炭素数1から20の炭化水素基を1以上含むものが挙げられ、アルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム等がある。

【0038】

これらのメタロセン触媒系としては、例えば、特開昭61-130414号公報、特開昭63-295607号公報、特開昭64-51408号公報、特開平1-275609号公報、WO96/41808号公報、特表平7-501573号公報、WO96/40796号公報、WO97/19959号公報等に記載

の触媒系を用いることができる。

【0039】

単段または多段の重合方法については特に限定なく、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法等の何れの方法を用いてもよい。また、重合時には、例えば、水素のような、一般に用いられる連鎖移動剤を用いることにより、得られる重合体の分子量を調節することができる。

【0040】

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素やハロゲン化炭化水素を用いることができる。これらの溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0041】

また、 α -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うこともできる。

【0042】

重合時における(d)メタロセン化合物と(e-1)の有機アルミニウムオキシ化合物との使用割合は、有機アルミニウムオキシ化合物(アルミニウム原子換算)/遷移金属化合物のモル比で通常1~10,000の範囲になるように選ばれるのが好ましい。活性、経済性、重合体の品質の点から、好ましいモル比は10~5,000であり、さらに好ましくは20~2,000である。

【0043】

また、(d)メタロセン化合物と(e-2)のイオン性化合物との使用割合は、(d)メタロセン化合物1モルに対し、(e-2)イオン性化合物の使用割合が0.05~100モルであるのが好ましく、より好ましくは0.1~50モル、さらに好ましくは1~10モルである。

【0044】

(f)有機金属化合物の使用割合は(d)メタロセン化合物1モルに対し、通常1~100,000モルの範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは10~

50,000の範囲である。

【0045】

また、本重合に先立って予備重合を行ってもよい。その場合、予備重合モノマーとしては、上記において各成分の構成モノマーとして挙げたものを用いることができる。

【0046】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物を構成する各重合体成分を混合する方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、リボンブレンダー、タンブラー、ヘンシェルミキサーなどを用いて各成分を混合し、さらにニーダー、ミキシングロール、パンバリーミキサー押出機などを用いて溶融混合する方法である。溶融混合時の温度は、通常170～280℃であるのがよく、好ましくは190～260℃である。

【0047】

本発明のポリプロピレン系樹脂組成物に対しては、熱可塑性樹脂に対して慣用される他の添加剤を本発明の目的を損なわない範囲内で配合してもよい。かかる添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐候性安定剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、防曇剤、染料、顔料、オイル、ワックス等がある。

【0048】

本発明の樹脂組成物は、公知の成形方法により、フィルム、シート、チューブ、ボトルなどに成形することができる。また、この樹脂組成物は、単体で使用することもできるし、他の材料と積層して用いることもできる。

【0049】

フィルムおよびシートの製造方法としては、従来公知の水冷式、または空冷式押出しインフレーション法、Tダイ法などが挙げられる。他の材料と積層する場合も、上記方法の共押出し法およびドライラミネーション法、押出しラミネーション法等を用いることができる。

【0050】

チューブの製造法としては、通常の押出し中空成形法が挙げられる。チューブは、使用分野によって適当な厚さおよび直径に成形される。

【0051】

本発明の樹脂組成物を成形して得られる成形体は、共重合体成分（B）が、ポリプロピレン成分（A）中に層状あるいは針状に分散しており、その分散した共重合体成分（B）層の平均長さ（a L）が1.5 μ m以上である。

【0052】

前記 a L は、好ましくは1.6 μ m以上であり、より好ましくは1.7 μ m以上、さらに好ましくは1.8 μ m以上である。a L が1.5 μ m未満では耐衝撃性や透明性が低下することがある。

【0053】

また前記層状あるいは針状に分散した共重合体成分（B）のアスペクト比は通常3.0以上であり、好ましくは5.0以上、さらに好ましくは8.0以上である。アスペクト比が3.0以上の場合において耐衝撃性と透明性が特に良好となる。

【0054】

本発明において前記層状の分散構造は、成形品の表面近傍にあっても良いが、特に全領域にあるものは光学特性、機械的強度がさらに優れることから好ましい。

【0055】

【実施例】

以下、実施例により本説明をさらに説明する。ただし、本発明は、これらの例により何ら限定されるものではない。

【0056】

1. 各種物性の測定

例中に述べる各種の物性を次のようにして測定した。

【0057】

1) 分子量分布

ゲルパーミエーションクロマトグラフ（以下「GPC」と略す）による重量平均分子量（M_w）、数平均分子量（M_n）の比である分子量分布（M_w/M_n）は、以下のように定義される。分子量の分かっている一連の単分散標準ポリスチ

レンのGPC測定を行い、ポリスチレンの分子量と溶出時間の関係式（以下、校正曲線とする）を作成する。R. Lew, D. Suwanda, S. T. Balke; J. Appli. Polm. Sci, vol. 35, pp. 1049-1063 (1988)に記載されているポリスチレンとポリプロピレンの固有粘度と分子量との関係式に基づき、ポリスチレンの分子量からのポリプロピレンの分子量換算式を求める。ポリプロピレンのGPC測定データから校正曲線を使用して分子量を求め、さらに分子量換算式を使用してポリプロピレンの重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) を求める。具体的には、Shodex HT-806Mカラム（昭和電工（株）製）を2本直列に接続したWaters社製150C型GPC装置を用いて測定することができる。このようにして共重合体の分子量を求め、さらに以下の分子量換算式を使用して、重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) を求め、その値から分子量分布 (M_w/M_n) を求める。

【0058】

$$M_{pp} = 0.931 \times M_{ps}^{0.975}$$

M_{pp} : ある溶出時間でのポリスチレンの分子量

M_{ps} : 同一溶出時間でのポリプロピレンの分子量

尚、このような分子量計算方法は、武内次夫、森定雄著「ゲルクロマトグラフィ<基礎編>」講談社発行（1972年）に詳細に述べられている。

【0059】

2) 共重合体成分 (B) 層の平均長さ aL およびアスペクト比の測定

平均長さ aL およびアスペクト比は、走査型電子顕微鏡（以下「SEM」と略す）写真の画像解析によって得られる。

SEM写真の撮影

観察像は、フィルムをエポキシ樹脂に包埋し、切削機を用いて観察面を平滑に調製した試料をキシレンでエッチングし、さらに金蒸着したものをSEM観察することにより得られる。このように得られたSEM写真では、一般にエッチングにより除去された共重合体成分 (B) が存在した部分が暗部として、マトリックスのポリプロピレン成分 (A) が明部として撮影される。

画像処理

次に画像解析装置を用い、共重合体成分（B）の平均長さ（ aL ）を求める方法について説明する。

【0060】

上記に従って得られるTダイフィルムのMD（成形時の樹脂の流動方向）に平行な面のSEM写真を用い、市販の画像処理装置である（株）東芝制TOSPIX-U型高精度モニター粒子解析パッケージを用いて測定することができる。具体的には、SEM写真の濃淡画像を解析装置に読み込み、共重合体成分（B）を黒、ポリプロピレン成分（A）を白の2値画像に変換する。各粒子に関して、その黒い部分の外周上の任意の2点間を定め、その距離のうち最も大きいものをその粒子の最大長（ L ）、 L に対して垂直な距離を厚み（ T ）とし、全測定粒子の平均の最大長を平均長さ（ aL ）とした。また同時に各粒子の L と T の比の平均を平均のアスペクト比とする。

【0061】

3) メルトフローインデックス（MFR）

JIS K7210に準拠し、温度230℃、荷重2160gの条件で測定した値である。

【0062】

4) 立体規則性

本発明において、プロピレン単位3連鎖のトリアドタクティシティー分率[mm]（%）は、全ポリプロピレン単位3連鎖の構造におけるmmの割合を示すものである。すなわち、 ^{13}C -NMRにおける各プロピレン単位3連鎖中、第2単位目のプロピレンのメチル基に由来するピーク面積を求めることによって算出される。例えば、プロピレン単独重合体の場合は特開平7-19634号公報、プロピレン共重合体の場合は特開平8-73532号公報および特開平8-283343号公報に記載の方法に従って求めることができる。

【0063】

5) ^{13}C -NMRの測定

日本電子（株）製のJNM-GSX400により測定した。

【0064】

測定モード：プロトンデカップリング法、パルス幅：8.0 μ s、パルス繰り返し時間：3.0 s、積算回数：10000回、測定温度：120℃、内部標準：ヘキサメチルジシロキサン、溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン/ベンゼン-d₆（容量比3/1）、試料濃度：0.1 g/ml

6) プロピレン単位3連鎖のトリアドタクティシティー分率 [mm]

特開平7-19634号公報に記載の方法を参考にして、¹³C-NMRの測定結果から下記の式により算出した。

【0065】

$$[\text{mm}] = 100 \times I_{\text{mm}} / I_{\text{CH}_3}$$

I_{mm} : 21.4 ~ 22.2 ppmに現れるピーク面積 (mmに帰属される)

I_{CH_3} : 19.0 ~ 22.4 ppmに現れるピーク面積 (mm, mrおよびrrに帰属される)

7) ブロック性 (CSD)

ブロック性 (CSD) は、エチレンとプロピレンの反応性比のことであり、この定義は高分子学会編、「共重合1 反応解析」、p5~13、培風館発行 (1975年) に述べられている。計算方法は、Soga, K., Park, J. R., Shiono, T.; Polymer Communications, Vol. 32, No. 10, p310 (1991) の方法に従った。すなわち、図1の¹³C-NMRスペクトルのa、b、c、f、g、iの強度比を用い、以下の式で求めた。

【0066】

$$\text{ブロック性 (CSD)} = \left[(0.5 \times i + 0.5 \times g + 0.25 \times f) \times a \right] / \left[0.5 \times (b + c) \right]^2$$

8) フィルムインパクト

フィルムを10 cm × 1 mの大きさにサンプリングし、-5℃の恒温室内に2時間放置した。その後この恒温室内で(株)東洋精機製作所製フィルムインパクトテスターに半径1/2インチの半球状の撃芯を取り付け、1つのサンプルにつき10回試験を行い、衝撃エネルギーを測定した。これらの衝撃エネルギーの値を

フィルムの厚みで除して、その10点の平均値をフィルムインパクトとし、耐衝撃性の尺度とした。

【0067】

9) 引張弾性率 (ヤング率)

JIS K7127の方法により、サンプル幅20mm、チャック間250mm、引張速度5mm/分の条件で、成形時の樹脂の流動方向(MD)について引張弾性率を測定した。

【0068】

10) 透明性

JIS K7105の方法に準拠し、全HAZEを測定した。

【0069】

11) 極限粘度

キシレン可溶分の極限粘度の測定を、次の方法で行った。オルトキシレン250mlにサンプル2.5gを入れ、加熱しながら攪拌して沸騰温度まで昇温し、30分以上かけて完全溶解させる。完全溶解を確認した後、攪拌を行いながら100℃以下になるまで放冷し、さらに25℃に保った恒温槽にて2時間保持する。その後、析出した成分をろ紙によりろ別し、得られたろ液を蒸発乾燥させる。ろ液の蒸発乾燥品について、135℃デカリン中において極限粘度 $[\eta]$ を測定する。

【0070】

2. 樹脂組成物PP-1~PP-10の製造方法(成分(A)と共重合体(B-1))を多段重合法により製造する方法)を以下に示す。また、これらの物性値を表1に示す。

【0071】

<PP-1の製造>

1) 固体触媒の調製

無水塩化マグネシウム56.8gを無水エタノール100g、出光興産(株)製のワセリンオイルCP14N 500mlおよび信越シリコーン(株)製のシリコーン油KF96 500ml中、窒素雰囲気下、120℃で完全に溶解さ

せた。この混合物を、特殊機化工業（株）製のTKホモミキサーを用い、120℃、5000回転/分で2分間攪拌した。攪拌を保持しながら、2リットルの無水ヘプタン中に0℃を超えないように移送した。得られた白色固体を、無水ヘプタンで十分に洗浄し、室温下で真空乾燥し、さらに窒素気流下で部分的に脱エタノール化した。この塩化マグネシウム担体を四塩化チタンおよびフタル酸ジブチルで処理することにより重合触媒を得た。

【0072】

2) 予備重合

窒素雰囲気下に、3リットルのオートクレーブ中に、n-ヘプタン500ml、トリエチルアルミニウム6.0g、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.99gおよび上記1)で得られた重合触媒10gを投入し、0～5℃の温度範囲で5分間攪拌した。次に、重合触媒1g当たり10gのプロピレンが重合するようにプロピレンをオートクレーブ中に供給し、0～5℃の温度範囲で1時間予備重合した。得られた予備重合触媒をn-ヘプタン500mlで3回洗浄し、以下の重合に使用した。

【0073】

3) 重合

第1段目：ポリプロピレンの重合

窒素雰囲気下に、内容積60リットルの攪拌機付きオートクレーブに上記の方法で調製した予備重合固体触媒2.0g、トリエチルアルミニウム11.4gおよびシクロヘキシルメチルジメトキシシラン1.88gを入れ、次いでプロピレン18kgおよびプロピレンに対して5,000モルppmになるように水素を装入し、70℃まで昇温させ、1時間重合を行った。1時間後、未反応のプロピレンを除去し、重合を終結させた。

【0074】

第2段目：プロピレン-エチレン共重合体の重合

上記第1段目の重合が終結した後、液体プロピレンを除去し、温度75℃でエチレン/プロピレン=26/74（モル比）の混合ガス2.2Nm³/時間を供給し、水素を、エチレン、プロピレンおよび水素の合計量に対して50,000

モル p p m になるように供給し、40 分間重合を行った。40 分後未反応ガスを除去し、重合を終結させた。その結果、6.0 k g の重合体を得られた。

【0075】

<PP-2 の製造>

第1 段目：ポリプロピレンの重合

窒素雰囲気下、内容積 60 リットルの攪拌機付きオートクレープに PP-1 の製造に関して上記した方法で得られた予備重合固体触媒 2.0 g、トリエチルアルミニウム 11.4 g およびシクロヘキシルメチルジメトキシシラン 1.88 g を入れ、次いでプロピレン 18 k g およびプロピレンに対して 6500 モル p p m になるように水素を装入し、70℃まで昇温させ、1 時間重合を行った。1 時間後、未反応のプロピレンを除去し、重合を終結させた。

【0076】

第2 段目：プロピレン-エチレン共重合体の重合

上記第1 段目の重合が終結した後、液体プロピレンを除去し、温度 75℃でエチレン/プロピレン = 19/81 (モル比) の混合ガス 2.2 N m³/時間を供給し、水素を、エチレン、プロピレンおよび水素の合計量に対して 20,000 モル p p m になるように供給し、60 分間重合を行った。60 分後未反応ガスを除去し、重合を終結させた。その結果、5.8 k g の重合体を得られた。

【0077】

<PP-3 の製造>

重合の第2 段目を以下のように行った以外は前述した PP-2 の製造のための操作を繰り返した。

【0078】

第2 段目：プロピレン-エチレン共重合体の重合

第1 段目の重合が終結した後、液体プロピレンを除去し、温度 75℃でエチレン/プロピレン = 30/70 (モル比) の混合ガス 2.2 N m³/時間を供給し、水素を、エチレン、プロピレンおよび水素の合計量に対して 23,000 モル p p m になるように供給し、35 分間重合を行った。35 分後未反応ガスを除去し、重合を終結させた。その結果、6.0 k g の重合体を得られた。

【0079】

<PP-4の製造>

重合の第2段目を以下のように行った以外は前述したPP-2の製造のための操作を繰り返した。

【0080】

第2段目：プロピレン-エチレン共重合体の重合

第1段目の重合が終結した後、液体プロピレンを除去し、温度75℃でエチレン/プロピレン=30/70（モル比）の混合ガス2.2Nm³/時間を供給し、水素を、エチレン、プロピレンおよび水素の合計量に対して50,000ppmになるように供給し、35分間重合を行った。35分後未反応ガスを除去し、重合を終結させた。その結果、5.7kgの重合体を得られた。

【0081】

<PP-5の製造>

第2段目の重合において、水素をエチレン、プロピレンおよび水素の合計量に対して43,000モルppmになるように供給した以外は前述したPP-1の製造のための操作を繰り返した。その結果、6.1kgの重合体を得られた。

【0082】

<PP-6の製造>

第2段目の重合において、水素をエチレン、プロピレンおよび水素の合計量に対して100,000モルppmになるように供給し、40分間重合を行った以外は前述したPP-1の製造のための操作を繰り返した。その結果、6.1kgの重合体を得られた。

【0083】

<PP-7の製造>

重合の第2段目を以下のように行った以外は前述したPP-1の製造のための操作を繰り返した。

【0084】

第2段目：プロピレン-エチレン共重合体の重合

第1段目の重合が終結した後、液体プロピレンを除去し、温度75℃でエチレ

ン/プロピレン=30/70 (モル比) の混合ガス 2.2 Nm^3 /時間を供給し、水素を、エチレン、プロピレンおよび水素の合計量に対して5,000モルppmになるように供給し、35分間重合を行った。35分後未反応ガスを除去し、重合を終結させた。その結果、6.2kgの重合体を得られた。

【0085】

<PP-8の製造>

第1段目：ポリプロピレンの重合

窒素雰囲気下に、内容積60リットルの攪拌機付きオートクレーブにPP-1の製造に関して上記した方法で得られた予備重合固体触媒2.0g、トリエチルアルミニウム11.4gおよびシクロヘキシルメチルジメトキシシラン1.88gを入れ、次いでプロピレン18kg、エチレン120Lおよびプロピレンに対して6,500モルppmになるように水素を装入し、70℃まで昇温させ、1時間重合を行った。1時間後、未反応のプロピレンを除去し、重合を終結させた。

【0086】

第2段目：プロピレン-エチレン共重合体の重合

上記第1段目の重合が終結した後、液体プロピレンを除去し、温度75℃でエチレン/プロピレン=30/70 (モル比) の混合ガス 2.2 Nm^3 /時間を供給し、水素を、エチレン、プロピレンおよび水素の合計量に対して50,000モルppmになるように供給し、30分間重合を行った。30分後未反応ガスを除去し、重合を終結させた。その結果、6.0kgの重合体を得られた。

【0087】

<PP-9の製造>

第1段目の重合においてエチレンを60L装入し、第2段目の重合において重合時間を35分とした以外は前述したPP-8の製造のための操作を繰り返した。その結果6.7kgの重合体を得られた。

【0088】

<PP-10の製造>

第1段目の重合においてエチレンの供給量を250Lとし、第2段目の重合に

において重合時間を25分とした以外はPP-9の製造方法の通り行った。その結果6.7kgの重合体を得られた。

【0089】

3. エチレンプロピレン共重合体 (B-2)

エチレンプロピレン共重合体 (B-2) として、タフマーP 180、タフマーP 480およびタフマーP 880 (すべて三井化学 (株) 製) を用いた。

【0090】

4. ポリプロピレン系樹脂組成物の製造方法

実施例1～6、比較例1～4

各成分を表1記載の割合となるよう混合し、この混合物100重量部に対してフェノール系酸化防止剤0.30重量部およびステアリン酸カルシウム0.1重量部を配合した。この混合物をヘンセルミキサーにより室温で3分間混合した後、スクリー径40mmの単軸押出機 (シリンダー温度210℃) により溶融混練することでポリプロピレン系樹脂組成物を得た。

【0091】

フィルムの製造

Tダイを取り付けた25mmφの単軸押出機 (吉井鉄工社製) を用い、ダイス温度260℃、シリンダー温度260℃、チルロール温度50℃の条件により、表記載のスクリー回転数で厚さ約70μmのフィルムを成形した。

【0092】

表1に物性の測定結果を併せて示す。

【0093】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A)	PP1の段目 2.8	PP2の段目 3.3	PP3の段目 3.3	PP4の1段目 3.3	PP8の1段目 3.3	PP9の1段目 3.3	PP8の1段目 2.8	PP5の1段目 2.8	PP7の1段目 2.8	PP10の1段目 3.3
極限粘度 $[\eta]$ A	d/g									
コモノマー含量	重量%	0	0	0	4	2	0	0	0	8
[mm]	%	98	98	98	98	98	98	98	98	98
質量部		73	75	72	75	80	73	75	75	75
(B-1)	PP1の2段目 3.1	PP2の2段目 3.4	PP3の2段目 4.3	PP4の2段目 3.3	PP8の2段目 3.3	PP9の2段目 3.3	PP2の2段目 2.1	PP2の2段目 3.3	PP7の2段目 4.9	PP10の2段目 3.3
極限粘度 $[\eta]$ (B-1)	d/g									
プロピレン含量	重量%	55	68	53	53	53	55	55	53	53
質量部		22	20	18	20	15	22	25	20	20
(B-2)	タフマーP P0180	タフマーP P0180	タフマーP P0180	タフマーP P0480	タフマーP P0180	タフマーP P0180	タフマーP P0880	なし	タフマーP P0180	タフマーP P0180
極限粘度 $[\eta]$ (B-2)	d/g	1.8	1.8	2.5	2.5	1.8	3.1	-	1.8	1.8
プロピレン含量	重量%	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	26.7	-	25.6	25.6
異種結合		有り	有り	有り	有り	有り	有り		有り	有り
異種結合		2.1	2.1	2.5	2.1	2.1	2.4	-	2.1	2.1
異種結合		0.51	0.51	0.59	0.51	0.51	0.66	-	0.51	0.51
CSD		5	5	10	5	5	5	0	5	5
質量部										
(B-1)/(B-2)										
$[\eta]$ (B-1)/ $[\eta]$ (A)		1.1	1.3	1.0	1.0	1.0	0.8	1.2	1.8	1.0
$[\eta]$ (B-2)/ $[\eta]$ (A)		0.6	0.5	0.8	0.5	0.5	1.1	-	0.6	0.5
$[\eta]$ (B-1)/ $[\eta]$ (B-2)		1.7	1.9	1.3	1.8	1.8	0.7	-	2.7	1.8
(B-1)/(B-2)										
構成比(B-1)/(B-2)		4.4	4.0	1.8	1.8	4.0	4.4	-	4.0	4.0
スクリーン回転数	rpm	50	90	50	50	50	90	90	50	50
平均長さ(al)	μ m	1.8	1.6	1.7	1.8	2.7	0.6	1.3	0.7	2.9
低温衝撃強度	J/mm	15.2	14.7	18.5	15.2	30.6	7.9	12.7	7.8	32
ヤング率	MPa	620	560	630	590	440	700	700	750	340
ヒートシール強度	N/15mm	48	58	60	58	63	30	34	48	43
全ヘイズ	%	10.9	21.8	24	23.6	12	32	30.4	83	11
内部ヘイズ	%	2	3.4	3.3	3.1	2.1	4.3	4	7.3	2.4
フィッシュアイ		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	無し
アスペクト比		9.0	8.3	8.5	7.5	11	8.0	2.5	2.0	12

【0094】

【発明の効果】

本発明によれば、成形時に成形機、成形条件の影響を受けず、フィッシュアイ等の発生が無く、外観および透明性に優れ、かつ、低温での耐衝撃性、耐熱性および剛性に優れた樹脂成形体を得ることのできるポリプロピレン系樹脂組成物およびその成形体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

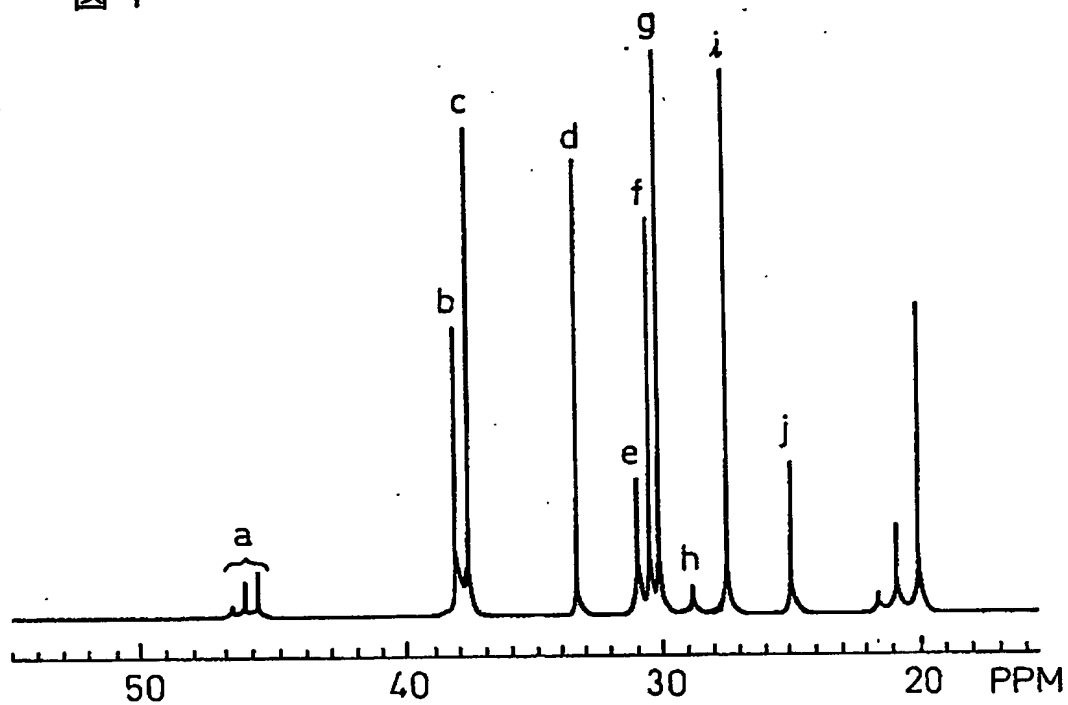
CSDの測定に用いられる ^{13}C -NMRスペクトル図。

【書類名】

図面

【図1】

図 1



a ... $S\alpha\alpha$	f ... $Sr\delta$
b ... $S\alpha r$	g ... $S\delta^+\delta^+$
c ... $S\alpha\delta$	h ... $T\beta\beta$
d ... $T\delta^+\delta^+$	i ... $S\beta\delta$
e ... $T\beta\delta + Sr r$	j ... $S\beta\beta$

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 外観および透明性に優れ、かつ、低温での耐衝撃性、耐熱性および剛性に優れた樹脂成形体を得られるポリプロピレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 他のオレフィンの単位が5重量%以下であるプロピレンと他のオレフィンとの共重合体、またはプロピレンの単独重合体からなる成分と、プロピレンの単位が50重量%超～85重量%以下である、プロピレンと他のオレフィンとの共重合体およびプロピレンの単位が15～50重量%であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフによる分子量分布 (M_w/M_n) が3.0以下であり、NMR測定値を用いて式1から求められるブロック性 (CSD) が1.3以下であるプロピレン共重合体であり、かつ、ポリプロピレン系樹脂組成物全体に占める割合が3重量%以上である、プロピレンと他のオレフィンとの共重合体を含む成分からなるポリプロピレン系樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-069957
受付番号	50200357588
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 3月15日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

500159624

【住所又は居所】

オランダ エヌエルー2132 エムエス ホー
フドルプ ヘークステーン 66

【氏名又は名称】

バセル テクノロジー カンパニー ペスローテ
ン フェンノートシャップ

【代理人】

申請人

【識別番号】

100077517

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森
ビル 青和特許法律事務所

【氏名又は名称】

石田 敬

【選任した代理人】

【識別番号】

100086276

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森
ビル 青和特許法律事務所

【氏名又は名称】

吉田 維夫

【選任した代理人】

【識別番号】

100092624

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森
ビル 青和特許法律事務所

【氏名又は名称】

鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】

100082898

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森
ビル 青和特許法律事務所

【氏名又は名称】

西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】

100081330

次頁有

認定・付加情報（続き）

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森
ビル 青和特許法律事務所
【氏名又は名称】 樋口 外治

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [500522840]

1. 変更年月日 2000年11月13日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 オランダ国, エムエス ホーフドルプ 2132 ヘークス
 テーン 66
 氏 名 バセル テクノロジー カンパニー ベスローテン フェンノ
 ートシャップ

2. 変更年月日 2001年11月 6日
 [変更理由] 識別番号の統合による抹消
 [統合先識別番号] 500159624
 住 所 オランダ国, エムエス ホーフドルプ 2132 ヘークス
 テーン 66
 氏 名 バセル テクノロジー カンパニー ベスローテン フェンノ
 ートシャップ

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [500159624]

1. 変更年月日 2001年11月 6日
 [変更理由] 識別番号の二重登録による統合
 [統合元識別番号] 500522840
 住 所 オランダ エヌエル-2132 エムエス ホーフドドルプ
 ヘークステーン 66
 氏 名 バセル テクノロジー カンパニー ベスローテン フェンノ
 ートシャップ

2. 変更年月日 2001年11月 6日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 オランダ エヌエル-2132 エムエス ホーフドドルプ
 ヘークステーン 66
 氏 名 バセル テクノロジー カンパニー ベスローテン フェンノ
 ートシャップ

3. 変更年月日 2002年 9月27日
 [変更理由] 識別番号の統合による抹消
 [統合先識別番号] 501018601
 住 所 オランダ エヌエル-2132 エムエス ホーフドドルプ
 ヘークステーン 66
 氏 名 バセル テクノロジー カンパニー ベスローテン フェンノ
 ートシャップ

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [501018601]

1. 変更年月日 2002年 9月27日

[変更理由] 識別番号の二重登録による統合

[統合元識別番号] 500159624

住 所 オランダ エヌエル-2132 エムエス ホーフドルプ
ヘークステーン 66

氏 名 バセル テクノロジー カンパニー ベスローテン フェンノ
ートシャップ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.